

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-148750

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 04 B 35/49  
H 01 B 3/12  
H 01 L 41/18

識別記号

3 0 1  
1 0 1

庁内整理番号

S-7412-4G  
8623-5E  
H-7342-5F

⑬ 公開 平成1年(1989)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アクチュエータ用圧電セラミック組成物

⑮ 特 願 昭62-306754

⑯ 出 願 昭62(1987)12月3日

⑰ 発 明 者 西 村 哲 彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 スワボン・クマル・ボツシュ 東京都目黒区青葉台1丁目14番地15 日黒第1コーポ216号

⑲ 発 明 者 千 田 幸 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 小 栗 康 生 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

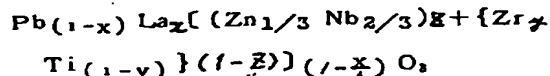
## 明 細 書

## 1 発明の名称

アクチュエータ用圧電セラミック組成物

## 2 特許請求の範囲

実質的に、一般式



(但し、 $0.03 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.65$ 、 $0 < z < 0.20$ )で示される複合ペロブスカイト化合物を主体とするアクチュエータ用圧電セラミック組成物

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アクチュエータ用圧電セラミック組成物に関するものである。

ここでアクチュエータとは、圧電逆効果、すなわち電気的エネルギーから機械的エネルギーへの変換作用を用いたものであり、電圧の印加によりミクロンあるいはミクロンアンダーの微

少変位を正確に発生させるものであって、プザーヤポンプ、バルブ等の音響あるいは流量の精密コントロール、VThヘッドのオートトラッキングやオートフォーカス、さらにはミクロンアンダーの機械切削バイトの正確な位置決めや、半導体製造用の微少位置決め装置等への応用開発が近年急速に進められている。

(従来の技術およびその問題点)

従来よりアクチュエータ用圧電材料としては、ジルコン酸チタン酸鉛セラミック組成物(PZT)が優れた圧電特性を有していることが知られており、使用される用途に応じて種々の改良がなされている。例えばジルコン酸チタン酸鉛の一部を $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ などの二価イオンや、 $\text{Bi}^{3+}$ や $\text{La}^{3+}$ などの三価イオンで置換する方法、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などの複合ペロブスカイト化合物との固溶体を合成する方法などによりアクチュエータ用圧電材料の特性の改善がなされている。微少変位をミクロンあるいはミクロ

ンアクチュエータの精度でコントロールする圧電アクチュエータ素子にはユニモルフ型、バイモルフ型、積層型のタイプがあり、特性として高い圧電歪定数（例えば、横モードの圧電歪定数  $d_{31} > 300 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ ）及び高いキュリー温度（ $T_c > 150^\circ\text{C}$ ）を持つことが要求される。一般に高い圧電歪定数を持つ材料は、キュリー温度が低下する。例えば、従来、横モードの圧電歪定数（ $d_{31}$ ）が  $300 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  を超えるような高い圧電歪定数を持つ材料は、キュリー温度（ $T_c$ ）が  $100^\circ\text{C}$  近傍に低下してしまい、素子の使用温度の上限が  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  と限定され、実用素子としての応用に制約があった。又、キュリー温度の高い材料は圧電歪定数が低くなってしまい、素子の駆動に高い電圧を必要とする問題点があった。この様な理由から横モードの圧電歪定数（ $d_{31}$ ）が  $300 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  を超える様な高い圧電歪定数及び高いキュリー温度（例えば  $T_c > 150^\circ\text{C}$ ）を合わせもつ材料の開発が望まれている。

の圧電歪定数（ $d_{31}$ ）が  $300 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  を超え、且つキュリー温度（ $T_c$ ）が  $150^\circ\text{C}$  以上あり、前述した問題点を克服するものであって、圧電アクチュエータ用材料として非常に好適なものである。

中でも組成が  $x=0.045$ 、 $y=0.55$ 、 $z=0.12$ ； $x=0.06$ 、 $y=0.57$ 、 $z=0.02$ ；又は  $x=0.06$ 、 $y=0.58$ 、 $z=0.02$ （実施例 6、7、8）のものは、横モードの圧電歪定数（ $d_{31}$ ）が  $300 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  を超え、かつキュリー温度が  $200^\circ\text{C}$  以上あり、圧電アクチュエータ用材料として、広範囲な温度環境下で使用できる利点を有している。又、組成が  $x=0.06$ 、 $y=0.575$ 、 $z=0.10$ ； $x=0.06$ 、 $y=0.58$ 、 $z=0.10$ ； $x=0.07$ 、 $y=0.61$ 、 $z=0.06$ （実施例 12、13、20）のものは横モードの圧電歪定数（ $d_{31}$ ）が  $350 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  を超え、かつキュリー温度が  $150^\circ\text{C}$  を超えるものであって圧電アクチュエータ用材料として非常に優れたものである。

尚、ここで La 量  $X$  が  $0.07$  を超えるものは、

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、前記問題点を解決する為、詳細に組成を検討した結果、一般式  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_Z + \{\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)}\}(1-Z)]_{(1-x)}\text{O}_3$  であらわされる圧電セラミック組成物が高い電気機械結合定数、高い圧電歪定数及び高いキュリー温度を合せもった組成物であることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、実質的に一般式  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_Z + \{\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)}\}(1-Z)]_{(1-x)}\text{O}_3$ （但し、 $0.03 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.65$ 、 $0 < Z < 0.20$ ）で示される複合ペロブスカイト化合物を主体とするアクチュエータ用圧電セラミック組成物に存する。

本発明を更に詳細に説明すると本発明のセラミック組成物は非常に高い圧電歪定数を持ち、上記一般式において  $0.045 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.12$  の範囲のペロブスカイト結晶の相境界（MPB＝モロフトロピック、フェイズ、バウンダリー）付近のものは、横モード

$T_c$  が  $150^\circ\text{C}$  以下になってしまい、また  $d_{31}$  も  $250 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  以下と小さく圧電アクチュエータ用材料としては適さない。Zr 量  $y$  が  $0.45$  未満のものおよび  $0.65$  を超えるものは、ペロブスカイト結晶の相境界より大きく Zr/Ti 組成比がずれる為  $d_{31}$  が低下してしまう。又、 $\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$  量  $Z$  が  $0.20$  以上のものは、 $T_c$  が  $150^\circ\text{C}$  以下になってしまったり、パイロクロフ相が焼結体中に混在するようになってしまい、圧電歪定数が低下し好ましくない。

圧電アクチュエータのように電界によって誘起される機械的変位を利用する素子には、機械的強度が大きいことが要求されるが、セラミック材料の機械的強度は、セラミックスの焼結性、結晶粒子の大きさに大きく依存するため、一般に緻密で微細な結晶粒子を持つセラミック焼結体ほど機械的強度に優れている。

本発明で得られた焼結体の密度を X 線の回折角度から計算した理論密度と比較検討したところ、すべて理論密度の  $97\%$  以上である。

(3)

また、得られた焼結体の微細組織を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、粒径 $2\sim5\mu$ 程度の粒径のそろった結晶粒子よりなりたっており、且つ粒界部には、偏析等が全く存在せず、均一な微細組織を有している。

このように、本発明のセラミック組成物は、緻密で微細な構造のセラミック組成物であり、この点からも圧電アクチュエータのような機械的変位を利用する素子に適している。

なお、本発明の組成物において、各成分の量的関係、特にZnとNb及びLaとZn、Nb、Zr、Tiの合計量の関係は、前記一般式通りであることが勿論望ましいが、結果として得られた複合化合物がペロブスカイト構造を主体とし、全体として該ペロブスカイト構造の性質が全組成物を実質的に支配する限り、多少前記一般式から外れる場合も本発明の範囲に包含されるものと理解されるべきである。

本発明のセラミック組成物は、例えば、粉末原料を所定の配合組成になるように秤量し、ボ

混合終了後、乾燥し、成型圧 $1\text{ ton/cm}^2$ で1軸プレスした後、 $900^\circ\text{C}$ で2時間仮焼した。その後得られた仮焼体を手粉碎した後、再度24時間ボールミル粉碎し焼成用の粉末とした。得られた焼成用粉末は直径 $20\mu$ の金型により1次成型した後、成型圧 $1\text{ ton/cm}^2$ でラバープレス法により本成型した。

得られた成型体を高アルミナ質るつぼに入れ、周囲を鉛雰囲気用の粉末でおおって $1200^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。

第1図は焼成して得られた実施例13における焼結体の波断面の組織を走査型電子顕微鏡( $\times 5000$ )で観察した粒子構造である。緻密で粒径 $2\sim5\mu$ 程度の均一なセラミック焼結体である。

得られた円板状焼結体を厚み $1\text{ mm}$ に研摩し、両面に銀ペーストをスクリーン印刷して $600^\circ\text{C}$ で焼き付け、キューリー温度評価用のサンプルとした。

円板状焼結体を同様に厚さ $1\text{ mm}$ に研摩した後、

ボールミルなどで $12\sim24$ 時間湿式混合した後、 $850^\circ\text{C}\sim950^\circ\text{C}$ で $1\sim2$ 時間仮焼、得られた仮焼物を再度 $12\sim24$ 時間ボールミル粉碎した後、 $1100^\circ\text{C}\sim1200^\circ\text{C}$ で $1\sim16$ 時間焼成することによって得られる。得られた焼成体は、電極を焼きつけた後、常法により分極処理を行うが、本発明の組成物の場合は、例えば温度 $20\sim80^\circ\text{C}$ 、電界強度 $1.0\sim3.0\text{ Kv/mm}$ 、時間 $3\sim20$ 分程度のソフトな分極処理により圧電素子とすることが望ましい。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例により何等制約を受けるものではない。実施例1 $\sim$ 22、比較例1 $\sim$ 8

$\text{PbO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (JN試薬、フルウチ化学株式会社製)を第1表に示した組成比となる様に秤量した後、酸化ジルコニウム製ボールを用いてエタノールとともに24時間ボールミルにて湿式混合した。

超音波カッターを用いて長さ $12\text{ mm}$ 、厚さ $1\text{ mm}$ 、幅 $3\text{ mm}$ の形状に打ち抜いた。その後同様に銀電極を焼きつけ横モードの圧電歪定数( $d_{31}$ )測定用のサンプルとした。

キューリー温度は、測定周波数 $100\text{ KHz}$ にて誘電率を測定し求めた。

電歪定数 $d_{31}$ は打ち抜いた横モード用サンプルをシリコンオイルバス中に入れ、 $70^\circ\text{C}$ にて $1.5\sim3.0\text{ Kv/mm}$ の電界で分極させ、24時間放置した後、測定温度 $20^\circ\text{C}$ にてベクトルインピーダンスアナライザーを用いて測定した。圧電特性及びキューリー温度の測定結果を第1表に示した。尚、第1表中 $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ は誘電率、 $K_{31}$ は電気機械結合係数、 $d_{31}$ は横モードの圧電歪定数(単位 $\times 10^{-12}\text{ C/N}$ )、 $S_{11}$ は弾性コンプライアンス(単位 $\times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{N}$ )、 $T_c$ はキューリー温度を示している。

第2図は、分極処理をほどこしたサンプルに分極方向と順方向に $1.0\text{ Kv/mm}$ の電界を印加し、その時の縦方向(電界方向)に誘起される歪を

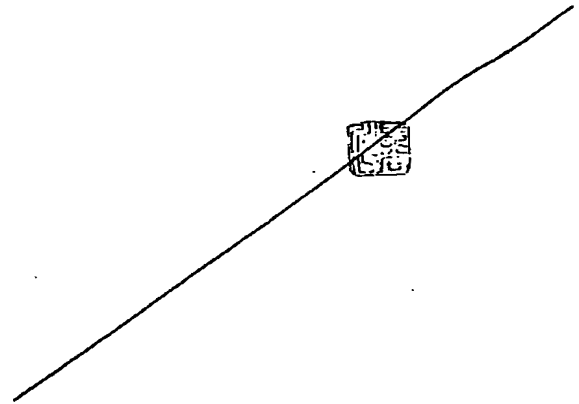
りず電流式高感度変位センサー（分解能 $2.5 \text{ \AA}$ ）を用いて測定したものである。印加電圧波形は三角波であり、 $\frac{1}{100} \text{ Hz}$  周期でスイープさせた。測定サンプルは上記円板状サンプルを上記の条件で分極処理し、 $2 \text{ 時間}$  放置後、歪率の測定を行った。

一般に、現在用いられている圧電アクチュエータ材料の縦方向の歪率は $1.0 \text{ Kv/mm}$ の電界下でおよそ $0.1 \%$  ( $1.0 \times 10^{-3}$ ) 程度であることが知られている。比較例2として示したPLZTは、その一例である。これに対して実施例7、13の組成の歪率は $1.0 \times 10^{-3}$ を大きく上まわり、圧電アクチュエータ用材料として極めて好ましい。

#### 〔発明の効果〕

本発明で得られる圧電セラミック組成物は、高い電気機械結合係数、高い圧電歪定数（歪率）、高いキュリー温度を合わせ持ち、かつ焼結性に優れたセラミックス組成物であるので種々の圧電材料として使用が可能である。

特に圧電歪定数が大きく、大きな電界誘起歪みを示し、かつキュリー温度が高いため、素子の使用温度範囲が広く、圧電アクチュエータ用材料として極めて有用であり本発明の産業利用上への寄与は極めて大きい。



表

		組成モル分×100			焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>c</sub> (℃)	$\epsilon_{33}T/T_0$	K <sub>31</sub>	S <sub>11</sub> E ( $\times 10^{-11} \text{ m/N}$ )	d <sub>31</sub> ( $\times 10^{-12} \text{ C/N}$ )
実 施 例	1	3.5	51	16	7.89	246	2834	0.351	1.452	213
	2	3.5	52	16	7.90	237	3423	0.382	1.491	257
	3	4.5	53	12	7.87	232	3175	0.365	1.473	235
	4	4.5	54	12	7.89	228	3564	0.399	1.544	279
	5	4.5	54.5	12	7.86	226	3693	0.409	1.579	294
	6	4.5	55	12	7.89	224	3667	0.423	1.598	305
	7	6	57	2	7.81	211	4126	0.421	1.563	318
	8	6	58	2	7.82	207	4291	0.432	1.598	336
	9	6	59	2	7.80	203	3810	0.415	1.497	294
	10	6	56	10	7.85	187	4441	0.373	1.486	285
例	11	6	57	10	7.84	184	4950	0.397	1.550	327
	12	6	57.5	10	7.86	182	5239	0.413	1.561	351
	13	6	58	10	7.87	180	5430	0.421	1.581	367
	14	6	59	10	7.84	176	5087	0.418	1.489	342
	15	7	58.5	6	7.79	162	4482	0.345	1.428	260
	16	7	59	6	7.82	160	4871	0.356	1.446	281
	17	7	59.5	6	7.79	158	5140	0.364	1.485	299
	18	7	60	6	7.79	156	5430	0.377	1.501	320
	19	7	60.5	6	7.80	154	5976	0.386	1.533	347
	20	7	61	6	7.81	152	6302	0.393	1.552	365
	21	7	61.5	6	7.78	150	5620	0.385	1.451	327
	22	7	62	6	7.79	147	5359	0.361	1.392	293

(5)

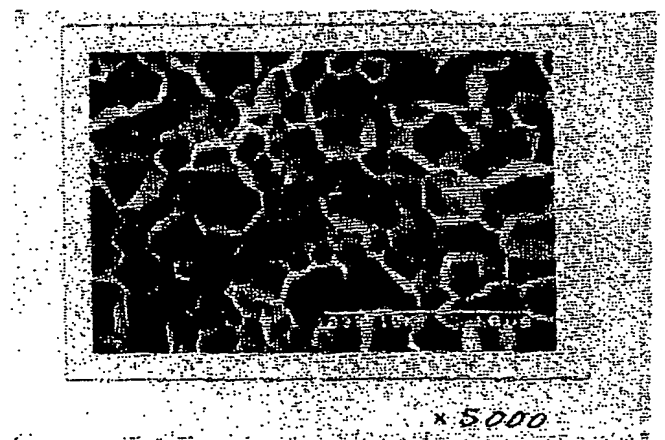
		組成モル% × 100			焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Tc (°C)	ε <sub>300T</sub> /%	K <sub>31</sub>	S <sub>11</sub> E (×10 <sup>-11</sup> esu/N)	d <sub>31</sub> (×10 <sup>-12</sup> C/N)
		x	y	z						
比較例	1	7	60	0	7.75	172	4305	0.361	1.497	273
	2	6	58	0	7.74	221	3620	0.419	1.511	291
	3	5	57	0	7.72	254	2320	0.386	1.495	214
	4	4	56	0	7.77	282	1669	0.394	1.444	182
	5	7.5	60	2	7.79	141	4251	0.331	1.398	239
	6	8.0	60	2	7.78	129	測定せず クロマト相混存			
	7	3.5	53	20		バ1				
	8	3.5	53	22						

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のアクチュエータ用圧電セラミック組成物の破断面の組織を走査型電子顕微鏡(×5000)で示した粒子構造である。

第2図は、分極処理をほどこしたアクチュエータ用圧電セラミック組成物に分極処理方向と順方向に1.0 Kv/mmの電界を印加させた時、縦方向(電界方向)に誘起させる歪率を示したグラフである。

図 1

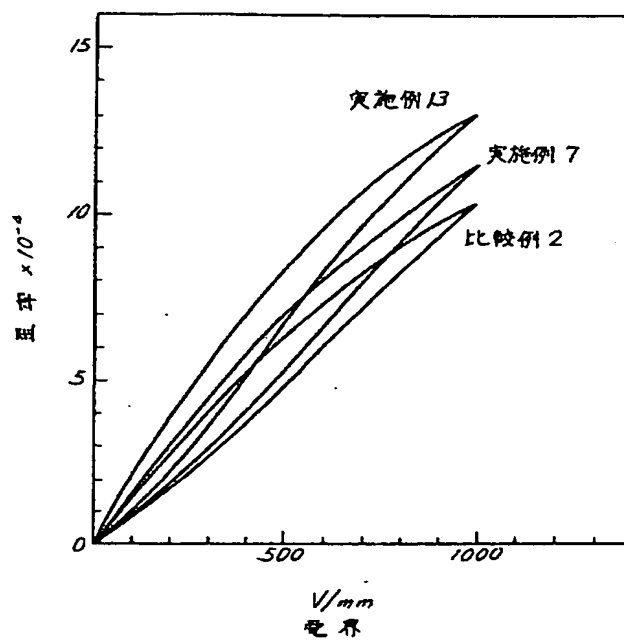


出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

段か/名

図 2



第1頁の続き

②発明者 井上

祥子

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内